

УДК 543.42-12

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

М.Г. Камбалина, Н.П. Пикула

Томский политехнический университет

E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Показана возможность определения содержания кремния в природных и подземных водах различной минерализации методом атомной абсорбции с зеемановской коррекцией неселективного поглощения фона. Высокая селективность метода позволяет определять содержание кремния без предварительной подготовки проб даже в высокоминерализованных образцах подземных вод (в частности, в пластовых водах).

Ключевые слова:

Анализ, природные воды, содержание кремния, атомная абсорбция.

Key words:

Analysis, natures water, silicon content, atomic absorption.

Введение

Кремний, как один из компонентов химического состава воды, всегда присутствует в природных водах, поскольку соединения кремния широко распространены в горных породах. Но за счет их низкой растворимости в природной поверхностной воде только небольшое количество кремния присутствует в виде кремневой кислоты, содержание которой не превышает 50 мг/дм³ [1]. Лишь в природных водах термальных источников содержание кремневой кислоты достигает 150...200 мг/дм³.

Для определения концентрации кремния в природных водах (поверхностных и подземных) в аналитических лабораториях часто используют следующие физико-химические методы: фотоколориметрический метод определения кремния по желтому кремнемолибденовому комплексу с диапазоном измерений от 0,5 до 15 мг/дм³ [2] и метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с диапазоном измерений от 0,5 до 5 мг/дм³ [3]. Методом [2] в зависимости от способа пробоподготовки можно определить формы существования кремния в воде: мономерно-димерную – без предварительного нагревания в присутствии щелочей и растворенных полимерных форм кремния – выпариванием на водяной бане со щелочами. К недостаткам метода [3] можно отнести спектральные помехи, вызванные наложением линий, возникающих при работе с высокоминерализованными образцами проб воды. Используя данные методы анализа, не всегда возможно определить содержание кремния (и его форм) с достаточной точностью и достоверностью ввиду ряда причин, обусловленных неоднородной (различной) матрицей природной воды (ультрапресные, пресные, солоноватые, рассолы и крепкие рассолы) и величиной щелочности вод (значение pH).

Авторами [4] предложена методика прямого определения кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Достоинством метода [4] является самый низкий на сегодняшний день предел обнаружения, но за счет вы-

сокой стоимости оборудования (выше 5 млн рублей) не каждой лаборатории под силу его приобретение.

Учеными немецкой компании Varian была разработана методика [5] определения кремния методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА). Однако область применения данной методики узка; она применима только для анализа высокоочищенных технических (промышленных) вод, используемых в электротехнической промышленности.

Поэтому встает задача разработки методики определения кремния методом ААС-ЭТА, позволяющей проводить прямое определение содержания кремния в водах различной минерализации в широком диапазоне концентраций.

Целью работы является подбор оптимальных условий для прямого определения кремния и разработка методики определения кремния методом ААС-ЭТА.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: выбрать объект исследования, подобрать рабочие параметры, разработать алгоритм методики измерений.

1. Средства измерения

В работе использовался атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915, выпускаемый фирмой аналитического приборостроения «Люмэкс» (Санкт-Петербург). Особенностью данного спектрометра является универсальная высокая селективность, связанная с использованием эффективного варианта селективного атомно-абсорбционного анализа, т. е. зеемановской модуляционной поляризационной спектроскопии, позволяющей проводить коррекцию неселективного поглощения фона и определять содержание различных элементов в пробах с различной матрицей без предварительной подготовки проб или с минимальной пробоподготовкой.

Метод атомной абсорбции основан на измерении резонансного поглощения света, возникающего при его прохождении через слой атомного пара

в графитовой печи атомно-абсорбционного спектрометра. Эффект Зеемана представляет собой расщепление спектральных линий и уровней энергии атомов в магнитном поле. Содержание элементов определяется величиной интегрального аналитического сигнала и рассчитывается по предварительно установленной градуировочной характеристике [6]. Аналитическим сигналом в ААС-ЭТА является оптическая плотность атомного пара на одной из резонансных линий A_i определяемого элемента, связанная с концентрацией вещества C законом Бугера–Ламберта–Бера.

$$A_i = K_i CL,$$

где K_i – показатель поглощения на длине волны аналитической линии; L – толщина поглощающего слоя в атомизаторе.

Для выделения линий поглощения атомизированной пробы использована кремниевая лампа полового катода с током в 10 мА, шириной спектральной шели 0,2 нм и длиной волны 251,6 нм.

В качестве печи атомизатора использованы графитовые кюветы с пиропокрытием Массмана и графитовые кюветы с платформой Львова.

Управление процессом измерения и обработка полученной информации проводится с помощью компьютера.

Дозирование жидкой пробы в печи атомизатора производится ручным микродозатором объемом от 5 до 50 мм³.

2. Стандартные образцы, аттестованные смеси и растворы

Для проведения экспериментов использованы следующие модельные растворы и пробы объектов: стандартные образцы состава раствора ионов кремния с массовой концентрацией кремния (1,00±0,05) мг/дм³; аттестованные смеси (растворы с массовой концентрацией ионов кремния 100 мкг/дм³), приготовленные разбавлением стандартного образца; пробы природных поверхностных и подземных вод различной минерализации.

Дистиллированную воду, применяемую для приготовления разбавленных растворов проб и аттестованных смесей, предварительно пропускали через комплексную систему очистки воды Simplicity фирмы Millipore.

3. Экспериментальная часть

Выбор условий регистрации сигнала

Подготовка спектрометра к работе осуществляется в соответствии с руководством по его эксплуатации.

Поскольку в документации на прибор не указаны рабочие параметры для определения кремния, наша задача заключалась в составлении измерительной программы для методики измерения массовой концентрации кремния в природной воде.

Кремний представляет собой типичный металл, и для его эффективной атомизации требуется быстрый разогрев. Поэтому основными задачами

для определения содержания кремния являются правильный подбор температур на различных стадиях (сушки, пиролиза и атомизации), а также корректный расчет величины коэффициента построения градуировочного графика (коэффициента расчета), поскольку аналитический сигнал кремния имеет вид резкого высокоамплитудного пика, что связано с термохимией элемента.

Весь процесс измерения концентрации кремния можно представить в виде последовательности шагов (стадии процесса): 1 – сушка; 2 – пиролиз 1; 3 – пиролиз 2; 4 – оценка нуля; 5 – атомизация и регистрация сигнала; 6 – очистка печи с максимальным потоком аргона; 7 – пауза.

В ходе работы изучено влияние длительности стадии и температур в вышеуказанных стадиях на величину интегрального аналитического сигнала кремния. Использованы растворы кремния с концентрацией 100 мкг/дм³ в деионизированной воде. Значения температур сушки, пиролиза и атомизации варьировались с шагом 50 °С, а времени – с шагом 5 с в диапазонах (начальный, конечный), указанных для каждой стадии в табл. 1.

Таблица 1. Диапазон варьирования температур и времени в различных стадиях при определении кремния методом ААС-ЭТА

Наименование стадии	Длительность, с		Температура, °С	
	начальная	конечная	начальная	конечная
Сушка	20	40	50	150
Пиролиз 1	10	30	400	800
Пиролиз 2	0	10	1000	1650
Атомизация	0	10	1500	2700

Полученные зависимости величины интегрального аналитического сигнала кремния от значений температур сушки, пиролиза 1, пиролиза 2 и атомизации приведены на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что при определении кремния методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре МГА-915 температуры не должны превышать значений, указанных в табл. 2, которые выбраны в качестве рабочих условий процедуры анализа.

Подобранные и оцененные рабочие параметры метода позволили разработать аналитическую программу, выполнение которой приводит к получению достоверных результатов измерений. На основе этой программы с учетом [7] нами сформулированы общие рекомендации по каждой стадии процесса при определении содержания кремния в природных водах путем прямого ввода образца.

Рекомендации по стадиям процесса

Правильная техника сушки имеет особо важное значение для получения оптимального аналитического сигнала кремния и наилучшей сходимости (повторяемости) результатов измерений, поэтому для стадии «сушка» следует использовать малый

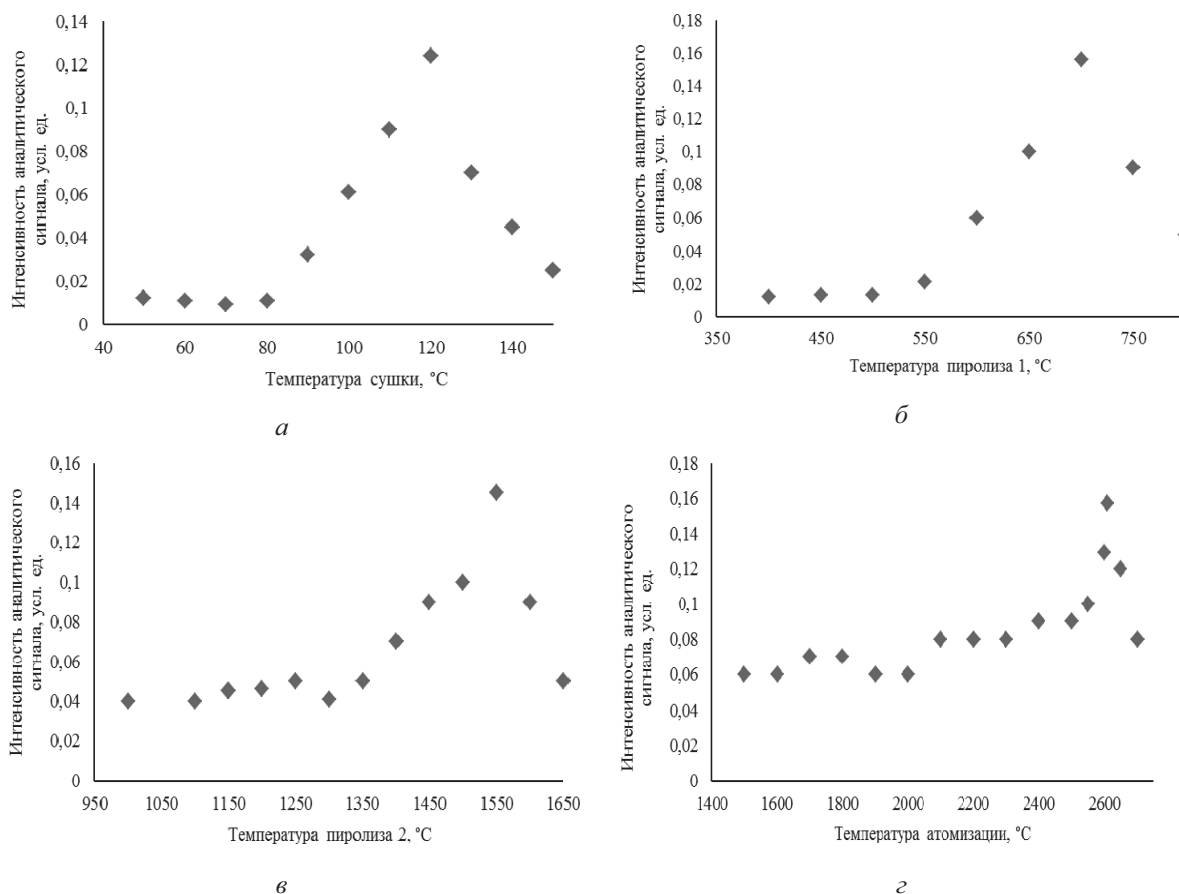


Рис. 1. Зависимость величины интенсивности интегрального аналитического сигнала кремния ($C=100$ мкг/дм³) от температуры при длительности: а) сушки – 30 с; б) пиролиза 1 – 20 с; в) пиролиза 2 – 5 с; г) атомизации – 2 с

поток аргона – 0,5 л/мин при температуре 120 °C и длительности 30 с.

Стадия «пиролиз 1» подразумевает постепенный разогрев внесенного в кюветное отделение образца и постепенное его высушивание до сухого остатка. Поток аргона на этой стадии должен быть 0,5 л/мин.

На этапе стадий «пиролиз 2», «оценка нуля» и «атомизация» необходимо установить оптимальные рабочие значения времени и температуры, указанные в табл. 2. Для получения максимальной чувствительности при регистрации аналитических сигналов поток газа на стадии атомизации должен быть остановлен. Перед атомизацией следует включать шаг «оценка нуля» длительностью 1...2 с без потока газа. Регистрация аналитического сигнала начинается на шаге подъема температуры и продолжается до завершения процесса атомизации.

Время стадии «очистка» соответствует длительности процесса атомизации, при этом температуру стадии необходимо увеличить (табл. 2). На этой стадии должен быть установлен максимальный поток аргона (1 л/мин) для того, чтобы удалить возможные остатки пробы и очистить кюветное

отделение (графитовую печь). Продолжительность стадии «пауза» зависит от температуры атомизации: чем выше температура атомизации, тем больше длительность паузы. Стадия «пауза» выводит спектрометр на новый режим измерения.

Таблица 2. Рабочие условия печи

Наименование стадии	Температура, °C	Время, с	Поток газа (аргон), л/мин
Сушка	120	30	0,5
Пиролиз 1	700	20	0,5
Пиролиз 2	1550	5	0,5
Оценка нуля	0	7	0
Атомизация	2610	2	0
Очистка	2750	2	1
Пауза	0	100	0,5

Итак, в результате изучения зависимостей величин интегрального аналитического сигнала кремния от температуры стадий сушки, пиролиза и атомизации и от времени проведения стадий нами определены рабочие параметры для прямого определения кремния без предварительной подготовки анализируемых проб методом ААС-ЭТА в электри-

ческом атомизаторе спектрометра МГА-915, которые приведены в табл. 2 в качестве рекомендуемых параметров для каждой из стадий.

Построение градуировочного графика

Количественное определение содержания кремния в водах проводится с использованием градуировочных графиков. Построение градуировочных графиков основано на регистрации величины аналитического сигнала при разных вводимых аликвотах (объемах) раствора кремния с концентрацией 100 мкг/дм³, которые соответствуют различной концентрации кремния (рис. 2). Процесс измерения проводится в условиях, указанных в табл. 2.

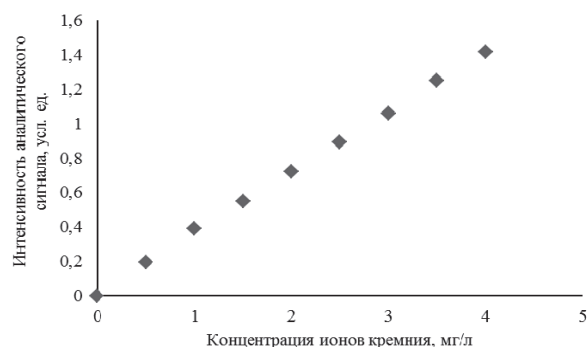


Рис. 2. Градуировочный график для определения кремния методом ААС-ЭТА

Градуировочный график описывается линейной зависимостью: $y=0,3499x+0,0191$ с квадратичным коэффициентом корреляции, близким к единице (0,9944).

Методика измерений

При выполнении измерений содержания кремния в пробах природных вод должны быть выполнены следующие процедуры: отбор проб, подготовка спектрометра к работе, подготовка графитовой кюветы, проверка качества деонизированной воды и непосредственно процесс измерения.

Отбор проб природной воды проводится по ГОСТ Р 17.1.5.05-85. Объем отбираемой пробы не менее 200 мл. Пробы не консервируют, иначе соединения кремния выпадает в осадок.

Перед началом измерения необходимо провести «холостую» атомизацию без ввода пробы, чтобы убедиться в отсутствии загрязнений кюветы определяемым элементом. Для устранения имеющихся загрязнений кюветы необходимо сделать неоднократный отжиг печи.

Микродозатором вводят точную аликвоту анализируемой пробы воды объемом от 10 до 40 мкл (в зависимости от предполагаемого содержания) в кювету прибора и запускают при помощи программного обеспечения процесс измерения, который повторяют не менее трех раз. Количественное содержание кремния проводится с использованием градуировочного графика.

Результаты анализов

Реальными образцами с различной матрицей служили пробы воды, отобранные в различных водоемах и на месторождениях Томской области.

В ходе апробации предлагаемого нами методики определения кремния методом атомной абсорбции на спектрометре МГА-915 проанализированы свыше 50 проб природных вод различного происхождения. Некоторые результаты анализов представлены в табл. 3.

Для проверки правильности результатов измерений применен метод добавок [8], результаты которого также приведены в табл. 3.

Таблица 3. Проверка правильности результатов анализа проб природных вод на содержание кремния методом ААС-ЭТА ($n=6$, $P=0,95$)

Место отбора пробы воды	Найдено в пробе без добавки, мг/дм ³	Введенная добавка, мг/дм ³	Найдено в пробе с добавкой, мг/дм ³
Площадь Верхнекомбарская (пластовая вода)	31,95±4,79	20,00	50,05±7,51
Месторождение Линейное (пластовая вода)	9,88±1,48	10,00	19,56±2,93
Родник 200 м от санатория «Ключи»	9,66±1,45	5,00	14,12±2,12
Водозаборная скважина Парабельского района	13,72±2,06	10,00	27,67±4,15
Озеро Малиновое Алтайского края	1,23±0,25	1,00	2,10±0,42
Озеро Теплое Кемеровской области	19,23±2,85	10	30,00±5,00
Соленое озеро Монголии	0,20±0,04	0,20	0,38±0,08

Полученные результаты анализов использованы для оценивания метрологических характеристик методики, которые не превышают норм погрешности для кремния в природных водах и составляют: характеристика погрешности – 22 %, характеристика случайной составляющей погрешности в условиях воспроизводимости – 10 %, характеристика случайной составляющей погрешности в условиях повторяемости – 10 %.

Основным преимуществом предложенной методики количественного определения кремния в пробах природных вод можно считать экспрессность, поскольку на всю процедуру анализа требуется всего 3...5 мин. Кроме того, что метод позволяет определять содержание кремния прямым вводом пробы (допускается разбавление пробы до 100 раз), поскольку матрица пробы воды учитывается в процессе измерений в выбранных условиях.

Выводы

1. Показана возможность определения кремния в диапазоне концентраций 0,1...100 мг/л в пробах природных вод методом атомной абсорбции на спектрометре МГА-915.

2. Подобраны рабочие параметры метода (температуры и время различных стадий сушки, пиролиза и атомизации спектрометра) для определения количественного содержания кремния в природных водах прямым вводом пробы в кювету прибора.
3. Предложен алгоритм методики атомно-абсорбционного определения массовой концентрации кремния в природных подземных и поверхностных водах без предварительной пробоподготовки. Характеристика погрешности предложенной методики не превышает 20 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
2. РД 52.24.433-2005. Руководящий документ. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибденовокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2004. – 25 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98. МВИ массовых концентраций металлов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. – СПб.: Центр исследования и контроля воды, 1998. – 9 с.
4. Сапрыгин А.В., Голик В.М., Трепачев С.А., Голик С.В., Кузьмина Н.В. Исследование возможности прямого определения кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием динамической реакционной ячейки // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 64–77.
5. Fehse F. The determination of silicon in deionized water by graphite furnace AAS // Spectrochimica Acta. – 1984. – V. 39 B. – № 4. – P. 597–598.
6. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 345 с.
7. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. – М.: ПАИМС, 1999. – 220 с.
8. РМГ 76-2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – М.: Стандартинформ, 2005. – 86 с.

Поступила 08.12.2011 г.

УДК 66.097

МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ В ОЛЕФИНЫ

С.И. Галанов, О.И. Сидорова, Е.А. Литвак, К.А. Косырева

Томский государственный университет
E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Рассмотрены варианты процессов переработки попутных нефтяных газов в жидкие углеводородные топлива. Изучены окислительные превращения C_1 – C_4 -углеводородов в олефины на окисдных марганецсодержащих катализаторах в периодическом режиме. Перспективным направлением переработки попутного нефтяного газа можно считать двухстадийный процесс: первая стадия – синтез олефинов из C_1 – C_4 -углеводородов; вторая – конверсия непредельных углеводородов в моторные топлива.

Ключевые слова:

Переработка попутных нефтяных газов, синтез олефинов, жидкие углеводородные топлива.

Key words:

Processing of passing oil gases, synthesis of olefins, liquid hydrocarbonic fuel.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – это смесь газов и парообразных углеводородных и не углеводородных компонентов, выделяющихся из нефтяных скважин и пластовой нефти при её сепарации. В настоящее время потери нефтяного газа формируются, в основном, за счет мелких, малых и средних удаленных месторождений, доля которых по Сибири продолжает увеличиваться [1].

На сегодняшний момент предложены различные процессы переработки углеводородсодержащих газов в жидкие углеводороды на различных стадиях проработки: от лабораторных и опытных установок до промышленной реализации. Все эти технологии объединяются общим названием GTL (*gas-to-liquid*, газ в жидкость).

Из коммерциализованных и перспективных вариантов конверсии ПНГ в жидкие углеводороды, можно выделить следующие:

1. Двух-, трехстадийные технологии, основанные на первичном получении синтез-газа из метана (первая стадия) с последующим синтезом метанола или диметилового эфира и переделом в углеводородные топлива («Синтоп», «Мета-процесс» – Россия или TIGAS, предлагаемый компанией Haldor Topsøe, Mt Synfuels фирмы «Lurgi»). Семейство технологий, базирующихся на переработке синтез-газа по реакции Фишера–Тропша в широкую фракцию углеводородов C_3 – C_{100} с последующим обогащением до товарных топлив (Shell, Sasol SPD, Davy Process